

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 6月24日
Date of Application:

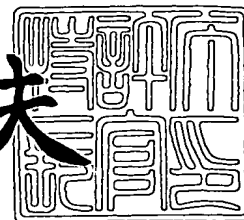
出願番号 特願2003-179459
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-179459]

出願人 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社
Applicant(s):

2004年 2月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3006581

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2617655

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/14

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカビジネステク
ノロジーズ株式会社内

【氏名】 ▲崎▼村 友男

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカビジネステク
ノロジーズ株式会社内

【氏名】 志田 和久

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカビジネステク
ノロジーズ株式会社内

【氏名】 伊丹 明彦

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカビジネステク
ノロジーズ株式会社内

【氏名】 浅野 真生

【発明者】

【住所又は居所】 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 コニカビジネステク
ノロジーズ株式会社内

【氏名】 山崎 弘

【特許出願人】

【識別番号】 303000372

【氏名又は名称】 コニカビジネステクノロジーズ株式会社

【代表者】 坂口 洋文

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201526

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、画像形成装置、画像形成方法及びプロセスカートリッジ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に中間層、感光層とを有する電子写真感光体において、該中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量%以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有した N 形半導性粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 導電性基体上に中間層、感光層を有する電子写真感光体において、該導電性基体の表面粗さ R_z が $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であり、中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量%以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有した N 形半導性粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】 該中間層の膜厚 T が前記表面粗さ R_z と下記式 (1) の関係を有することを特徴とする請求項 2 に記載の電子写真感光体。

$$\text{式 (1)} \quad 0.7 R_z \leq T \leq 20 \quad (\mu\text{m})$$

【請求項 4】 前記樹脂がアルコール可溶性ポリアミドであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記 N 形半導性粒子が酸化チタン粒子であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 酸化チタン粒子がアナターゼ形酸化チタン顔料であることを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記遷移金属が原子番号 $21 \sim 30$ 又は $39 \sim 48$ の遷移元素であることを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記遷移金属がニオブ元素であることを特徴とする請求項 7 に記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 前記アナターゼ形酸化チタン顔料のアナターゼ化度が $90 \sim 100\%$ であることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真

感光体。

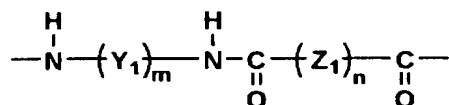
【請求項 10】 前記アナターゼ形酸化チタン顔料が有機ケイ素化合物による表面処理を施されていることを特徴とする請求項 6～9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 11】 前記アナターゼ形酸化チタン顔料の数平均一次粒径が 10 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 6～10 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【請求項 12】 前記融解熱 0～40 J/g で、且つ吸水率 5 質量% 以下の樹脂が下記一般式 (1) で示される繰り返し単位構造を有するポリアミドであることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【化 1】

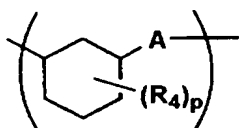
一般式(1)



(一般式 (1) 中、Y₁ は 2 価のアルキル置換されたシクロアルカンを含む基、Z₁ はメチレン基、m は 1～3 の自然数、n は 3～20 の自然数を示す。)

【請求項 13】 前記 Y₁ は下記化学構造を有することを特徴とする請求項 12 に記載の電子写真感光体。

【化 2】



(上記化学構造において、A は単結合又は炭素数 1～4 のアルキレン基を示し、R₄ はアルキル基を示し、p は 1～5 の自然数を示す。)

【請求項 14】 電子写真感光体及び電子写真感光体を一様に帯電する帯電

手段、帯電された電子写真感光体に静電潜像を形成する潜像形成手段、電子写真感光体上に形成された静電潜像を顕像化してトナー像とする現像手段、顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に中間層、感光層とを有する電子写真感光体において、該中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量% 以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量% 含有した N 形半導性粒子を含有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項 15】 請求項 14 に記載の画像形成装置を用いて、電子写真画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【請求項 16】 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と該電子写真感光体上を一様に帯電する帯電手段、帯電された電子写真感光体に静電潜像を形成する潜像形成手段、該電子写真感光体上の静電潜像を顕像化する現像手段、該電子写真感光体上に顕像化されたトナー像を転写材上に転写する転写手段、転写後の該電子写真感光体上の電荷を除去する除電手段及び転写後の該電子写真感光体上の残留するトナーを除去するクリーニング手段の少なくとも 1 つの手段とが一体的に支持され、画像形成装置本体に着脱自在に装着されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複写機やプリンターの分野において用いられる電子写真感光体、該電子写真感光体を用いた画像形成装置、画像形成方法及びプロセスカートリッジに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

電子写真感光体（以下、単に感光体とも云う）はセレン系感光体、アモルファスシリコン感光体のような無機感光体に比して素材の選択の幅が広いこと、環境適性に優れていること、生産コストが安いこと等の大きなメリットがあり、近年無機感光体に代わって有機感光体の主流となっている。

【 0 0 0 3 】

一方、近年の電子写真方式の画像形成方法は、パソコンのハードコピー用のプリンターとして、また通常の複写機においても画像処理の容易さや複合機への展開の容易さから、LEDやレーザを像露光光源とするデジタル方式の画像形成方式が急激に浸透しており、デジタル方式の高画質の電子写真画像を作製する技術が開発されている。例えば、スポット面積の小さいレーザ光で像露光を行い、ドット潜像の密度を上げて、高精細の潜像を形成し、該潜像を小粒径トナーで現像し、高画質の電子写真画像を作製する技術が公開されている。（特許文献1）

更に、最近のデジタル複写機、プリンター等の電子写真装置は小型、高速化が進み、感光体特性として高速化に対応した高感度化と、耐摩耗性向上による長寿命化の両方が要求されている。

【 0 0 0 4 】

前記した、高画質化、小型化、高速化の要求を満たすために、有機感光体としては、帯電特性及び感度が良好で、更に暗減衰が低いなど、電子写真特性は勿論のこと、デジタル潜像の現像に最も適している反転現像に対する適正が要求される。

【 0 0 0 5 】

前記した、高画質化、小型化、高速化の要求を満たすために、感光体の感度の時間応答性を高めることが必要とされている。これらの要求を満たすために有機感光体は、感光層を電荷発生層と電荷輸送層に機能分離した層構成にし、該電荷発生層及び電荷輸送層の高感度及び高速性を追求してきた。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの高感度、高速性の電荷発生物質や電荷輸送物質を用いると帯電性や感度の安定性が劣化しやすいという問題が発生している。即ち、高温高湿環境下や低温低湿環境下で帯電電位が低下したり、残留電位が増加したりしやすいと云う問題が発生している。

【 0 0 0 7 】

即ち、これらの帯電電位や感度の安定性の劣化は、反転現像において、感光体上の未露光部電位（V_H）と露光部電位（V_L）の差を小さくし、画像濃度を低

下させると同時に、未露光電位（V_H）と、感光体と現像スリーブ間の直流バイアス電位（V_{DC}）の電位差も小さくなり、黒ポチ等の画像欠陥を発生させやすい。

【0 0 0 8】

上記帯電電位の安定化及び黒ポチ等の画像欠陥の問題を解決するため、有機感光体に中間層を用いる技術が開発されている。例えば、導電性基体と感光層の間に中間層を設け、該中間層には酸化チタン粒子を樹脂中に分散した構成を有する有機感光体が知られている。又、表面処理を行った酸化チタンを含有させた中間層の技術も知られている。例えば、酸化鉄、酸化タングステンで表面処理された酸化チタン（特許文献2）、アミノ基含有カップリング剤で表面処理された酸化チタン（特許文献3）、有機ケイ素化合物で表面処理された酸化チタン（特許文献4）、メチルヒドロジェンポリシロキサンで表面処理された酸化チタン（特許文献5）、金属酸化物、或いは有機化合物で表面処理された樹枝状酸化チタン（特許文献6）を用いた中間層を有する有機感光体が提案されている。

【0 0 0 9】

しかし、これらの技術を用いても高温高湿等の厳しい環境下では、尚、黒ポチの発生防止が十分でなく、或いは、繰り返し使用に伴う残留電位の上昇、露光部電位の上昇が起り、画像濃度が十分得られないといった問題が発生している。

【0 0 1 0】

更に、酸化チタンの結晶構造をより正確に制御し、前記した黒ポチの発生や繰り返し使用に伴う残留電位の上昇、露光部電位の上昇を改善しようとする提案が為されている。例えば、アナターゼ形酸化チタン顔料（以後、アナターゼ形酸化チタン、アナターゼ形酸化チタン粒子とも云う）を含有する中間層が提案されている（特許文献7）。アナターゼ形酸化チタンは、ルチル形酸化チタンに比し、体積抵抗が低く、この為中間層膜厚を厚めに構成でき、その厚みで、導電性支持体上の凹凸を隠蔽することにより、導電性支持体からの電荷注入を阻止しやすい反面、帯電電位の暗減衰を増大し、反転現像でのカブリの増加を起こしやすい傾向にあり、該特許文献にはこのような相反する課題の解決策が尚、不十分である。

【0011】

又、上記酸化チタン粒子等をポリアミド樹脂に分散させて中間層を形成する方法は、広く知られている。しかし、この場合のポリアミド樹脂として通常用いられる主に、6-ナイロン等のアミド結合間の炭素鎖の少ない化学構造から構成される共重合ポリアミド樹脂やメトキシメチル化ポリアミド樹脂は、吸水率が高く、このようなポリアミドを用いた中間層は環境依存性が高くなる傾向にあり、その結果、繰り返し使用による残留電位の上昇、高温高湿下の帯電特性等が変化しやすく、黒ポチ等の画像欠陥が発生しやすい。

【0012】

アミド結合間の炭素鎖の多い構成単位から構成される共重合ポリアミド樹脂、例えば12-ナイロン系樹脂は、吸水率が低い為、環境依存性が低い感光体を作るのに有効な材料であると予想される。しかし、このようなポリアミドは通常の有機溶媒には不溶で、感光体の製造には適さない。ポリアミドをメトキシメチル化により溶解性を向上させて用いる例があるが（特許文献8、9）、メトキシメチル化は著しく吸水率を増加させる為、黒ポチ等の画像欠陥を十分低くすることは難しい。

【0013】

【特許文献1】

特開 2001-255685号公報

【0014】

【特許文献2】

特開平 4-303846号公報

【0015】

【特許文献3】

特開平 9-96916号公報

【0016】

【特許文献4】

特開平 9-258469号公報

【0017】

【特許文献 5】

特開平 8 - 3 2 8 2 8 3 号公報

【0 0 1 8】**【特許文献 6】**

特開平 1 1 - 3 4 4 8 2 6 号公報

【0 0 1 9】**【特許文献 7】**

特開平 1 1 - 3 2 7 1 8 8 号公報

【0 0 2 0】**【特許文献 8】**

特開平 5 - 7 2 7 8 7 号公報

【0 0 2 1】**【特許文献 9】**

特開平 6 - 1 8 6 7 6 7 号公報

【0 0 2 2】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の目的は、高温高湿環境や低温低湿環境下において、帯電性及び感度が安定し、帯電電位や残留電位の変動が小さく、黒ポチやモアレ等の画像欠陥の発生を防止し、画像濃度が高い電子写真画像を作製できる電子写真感光体を提供することであり、又、高感度、高速性の電荷発生物質や電荷輸送物質を用いた場合に発生しやすい帯電性及び感度の劣化を防止し、帯電電位や残留電位の変動が小さく、黒ポチやモアレ等の画像欠陥の発生を防止し、画像濃度が高い電子写真画像を作製できる電子写真感光体を提供することであり、該電子写真感光体を用いた画像形成装置、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することである。

【0 0 2 3】**【課題を解決するための手段】**

本発明者等は、上記高温高湿環境や低温低湿環境下において、帯電性及び感度が安定し、帯電電位や残留電位の変動が小さく、黒ポチ等の画像欠陥の発生を防

止するには、導電性支持体と感光層の間に、電荷キャリアに対し整流性を有する物質を含有させ、且つ温湿度変動に対しても安定した整流特性を示し、導電性支持体からの電荷注入に対し高いブロッキング効果を発揮できる中間層を設置することが有効であることを見だし本発明を達成した。即ち本発明の目的は下記のような構成を取ることににより達成される。

【 0 0 2 4 】

1. 導電性支持体上に中間層、感光層とを有する電子写真感光体において、該中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量%以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有したN形半導性粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【 0 0 2 5 】

2. 導電性基体上に中間層、感光層を有する電子写真感光体において、該導電性基体の表面粗さ R_z が $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であり、中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量%以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有したN形半導性粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【 0 0 2 6 】

3. 該中間層の膜厚 T が前記表面粗さ R_z と下記式 (1) の関係を有することを特徴とする前記 2 に記載の電子写真感光体。

【 0 0 2 7 】

$$\text{式 (1)} \quad 0.7 R_z \leq T \leq 20 \quad (\mu\text{m})$$

4. 前記樹脂がアルコール可溶性ポリアミドであることを特徴とする前記 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 2 8 】

5. 前記N形半導性粒子が酸化チタン粒子であることを特徴とする前記 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 2 9 】

6. 酸化チタン粒子がアナターゼ形酸化チタン顔料であることを特徴とする前記 5 に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 0 】

7. 前記遷移金属が原子番号 2 1 ~ 3 0 又は 3 9 ~ 4 8 の遷移元素であることを特徴とする前記 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 1 】

8. 前記遷移金属がニオブ元素であることを特徴とする前記 7 に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 2 】

9. 前記アナターゼ形酸化チタン顔料のアナターゼ化度が 9 0 ~ 1 0 0 % であることを特徴とする前記 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 3 】

1 0. 前記アナターゼ形酸化チタン顔料が有機ケイ素化合物による表面処理を施されていることを特徴とする前記 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 4 】

1 1. 前記アナターゼ形酸化チタン顔料の数平均一次粒径が 1 0 n m 以上 2 0 0 n m 以下であることを特徴とする前記 6 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 5 】

1 2. 前記融解熱 0 ~ 4 0 J / g で、且つ吸水率 5 質量 % 以下の樹脂が前記一般式 (1) で示される繰り返し単位構造を有するポリアミドであることを特徴とする前記 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 6 】

1 3. 前記 Y₁ は前記化学構造を有することを特徴とする前記 1 2 に記載の電子写真感光体。

【 0 0 3 7 】

1 4. 電子写真感光体及び電子写真感光体を一様に帯電する帯電手段、帯電された電子写真感光体に静電潜像を形成する潜像形成手段、電子写真感光体上に形成された静電潜像を顕像化してトナー像とする現像手段、顕像化して得られた該電子写真感光体上のトナー像を転写材上に転写する転写手段を有する画像形成装置において、該電子写真感光体が導電性支持体上に中間層、感光層とを有する電

子写真感光体において、該中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量 % 以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量 % 含有した N 形半導性粒子を含有することを特徴とする画像形成装置。

【0038】

15. 前記 14 に記載の画像形成装置を用いて、電子写真画像を形成することを特徴とする画像形成方法。

【0039】

16. 前記 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の電子写真感光体と該電子写真感光体上を一様に帯電する帯電手段、帯電された電子写真感光体に静電潜像を形成する潜像形成手段、該電子写真感光体上の静電潜像を顕像化する現像手段、該電子写真感光体上に顕像化されたトナー像を転写材上に転写する転写手段、転写後の該電子写真感光体上の電荷を除去する除電手段及び転写後の該電子写真感光体上の残留するトナーを除去するクリーニング手段の少なくとも 1 つの手段とが一体的に支持され、画像形成装置本体に着脱自在に装着されていることを特徴とするプロセスカートリッジ。

【0040】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の電子写真感光体は、導電性支持体上に中間層、感光層とを有する電子写真感光体において、該中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量 % 以下の樹脂及び遷移金属を 100 ppm (1 ppm とは質量比で 100 万分の 1 を意味する) ~ 2.0 質量 % 含有した N 形半導性粒子を含有することを特徴とする。

【0041】

本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に中間層、感光層を有する電子写真感光体において、該導電性基体の表面粗さ R_z が $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ であり、中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量 % 以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量 % 含有した N 形半導性粒子を含有することを特徴とする。

【0042】

本発明の電子写真感光体は上記構成を有することにより、感度や残留電位の環境依存性が小さく、高温高湿の環境から低温低湿の環境へ、使用条件が急に変化したとしても、安定した画像が得られ、又、反転現象でデジタル画像を形成するに際して、黒ポチやモアレ等の画像欠陥の発生が、どのような環境でも防止され、画像濃度が高く、鮮鋭性が良好な電子写真画像を形成できる。

【0043】

本発明の中間層は、バインダー樹脂に融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量%以下の樹脂を用い、該バインダー樹脂中に遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有したN形半導性粒子を含有させることにより、感光体の帯電特性、感度特性の耐湿度依存性を改善し、カブリが発生せず、黒ポチ等の画像欠陥の発生も防止した良好な電子写真画像を得ることができる。即ち、遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有したN形半導性粒子を分散させるバインダー樹脂として上記のような融解熱と吸水率を有する樹脂を用いることにより、温湿度の外部環境が変化しても、感光体の半導体としての特性が変化しにくく、前記のような改良効果が顕著に現れる。即ち、融解熱が 40 J/g より大きくなると、バインダーの溶媒溶解性が低下し、中間層中で、微細なバインダー樹脂の凝集物が発生し、前記N形半導性粒子の分散も劣化し、ミクロな物性の均一性が不足し、黒ポチの発生や、残留電位の上昇をもたらす。又、中間層上に塗布される電荷発生物質の分散も均一性が十分でなくなり、残留電位を上昇させたり、感度の劣化を引き起こす。該融解熱は $0 \sim 30 \text{ J/g}$ がより好ましく、 $0 \sim 20 \text{ J/g}$ が最も好ましい。一方、前記吸水率が 5 質量%を超えると、中間層中の含水率が上昇し、黒ポチや残留電位の上昇、カブリの発生等の電子写真特性を低下させる。該吸水率は 3 質量%以下がより好ましい。

【0044】

上記樹脂の融解熱はDSC（示差走査熱量測定：D i f f e r e n t i a l S c a n n i n g C a l o r i m e t o r y）にて測定する。但し、DSCの測定値と同じ測定値が得られれば、DSC測定法にこだわらない。該融解熱はDSC昇温時の吸熱ピーク面積から求める。

【0045】

一方、樹脂の吸水率は水中浸漬法による質量変化又はカールフィッシャー法により求める。

【0046】

本発明の中間層のバインダー樹脂としてはアルコール可溶性ポリアミド樹脂が好ましい。電子写真感光体の中間層のバインダー樹脂としては、中間層を均一な膜厚で形成するために、溶媒溶解性の優れた樹脂が必要とされている。このようなアルコール可溶性のポリアミド樹脂としては、前記した6-ナイロン等のアミド結合間の炭素鎖の少ない化学構造から構成される共重合ポリアミド樹脂やメトキシメチル化ポリアミド樹脂が知られているが、これらの樹脂は吸水率が高く、このようなポリアミドを用いた中間層は環境依存性が高くなる傾向にあり、その結果、たとえば高温高湿や低温低湿下の帯電特性や感度等が変化しやすく、黒ポチも発生しやすい。

【0047】

本発明のアルコール可溶性ポリアミド樹脂には、上記のような欠点を改良し、融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率5質量%以下の特性を与えることにより、従来のアルコール可溶性ポリアミド樹脂の欠点を改良し、外部環境が変化しても、又電子写真感光体の長時間連続使用を行っても、良好な電子写真画像を得ることができる。

【0048】

以下、融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率5質量%以下の特性を有するアルコール可溶性ポリアミド樹脂について説明する。

【0049】

前記アルコール可溶性ポリアミド樹脂としては、アミド結合間の炭素数が7～30の繰り返し単位構造を全繰り返し単位構造の40～100モル%含有するポリアミド樹脂が好ましい。

【0050】

ここで、アミド結合間の炭素数が7～30の繰り返し単位構造について説明する。前記繰り返し単位構造とはポリアミド樹脂を形成するアミド結合単位を意味する。このことを、繰り返し単位構造がアミノ基とカルボン酸基の両方を持つ化

化合物の縮合により形成されるポリアミド樹脂（タイプA）と、ジアミノ化合物とジカルボン酸化合物の縮合で形成されるポリアミド樹脂（タイプB）の両方の例で説明する。

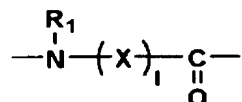
【0051】

即ち、タイプAの繰り返し単位構造は一般式（2）で表され、Xに含まれる炭素数が繰り返し単位構造におけるアミド結合単位の炭素数である。一方タイプBの繰り返し単位構造は一般式（3）で表され、Yに含まれる炭素数もZに含まれる炭素数も、各々繰り返し単位構造におけるアミド結合単位の炭素数である。

【0052】

【化3】

一般式(2)



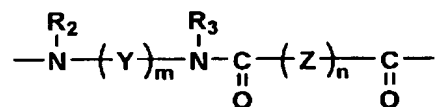
【0053】

一般式（2）中、R₁は水素原子、置換又は無置換のアルキル基、Xは置換又は無置換の、アルキレン基、2価のシクロアルカンを含む基、2価の芳香族基及びこれらの混合構造を示し、1は自然数を示す。

【0054】

【化4】

一般式(3)



【0055】

一般式（3）中、R₂、R₃は各水素原子、置換又は無置換のアルキル基、Y、Zは各置換又は無置換の、アルキレン基、2価のシクロアルカンを含む基、2価

の芳香族基及びこれらの混合構造を示し、m、nは自然数を示す。

【0 0 5 6】

前記のごとく、炭素数が7～30の繰り返し単位構造は置換又は無置換の、アルキレン基、2価のシクロアルカンを含む基、2価の芳香族基及びこれらの混合構造を有する化学構造等が挙げられるが、これらの中で2価のシクロアルカンを含む基を有する化学構造が好ましい。

【0 0 5 7】

本発明のポリアミド樹脂は繰り返し単位構造のアミド結合間の炭素数が7～30であるが、好ましくは9～25、更には11～20が良い。またアミド結合間の炭素数が7～30の繰り返し単位構造が全繰り返し単位構造中に占める比率は40～100モル%、好ましくは60～100モル%、更には80～100モル%が良い。

【0 0 5 8】

前記炭素数が7より小だと、ポリアミド樹脂の吸湿性が大きく、電子写真特性、特に繰り返し使用時の電位の湿度依存性が大きく、更に黒ポチ等の画像欠陥が発生しやすい。30より大であるとポリアミド樹脂の塗布溶媒への溶解が悪くなり、中間層の塗布膜形成に適さない。

【0 0 5 9】

又、アミド結合間の炭素数が7～30の繰り返し単位構造が全繰り返し単位構造中に占める比率が40モル%より小さいと、上記効果が小さくなる。

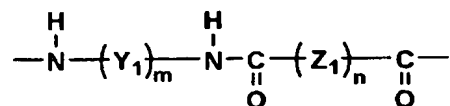
【0 0 6 0】

本発明の好ましいポリアミド樹脂としては下記一般式（1）で示される繰り返し単位構造を有するポリアミドが挙げられる。

【0 0 6 1】

【化5】

一般式(1)



【0062】

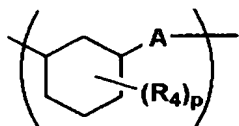
一般式(1)中、Y₁は2価のアルキル置換されたシクロアルカンを含む基、Z₁はメチレン基、mは1～3、nは3～20を示す。

【0063】

上記一般式(1)中、Y₁の2価のアルキル置換されたシクロアルカンを含む基は下記化学構造が好ましい。即ち、Y₁が下記化学構造を有する本発明のポリアミド樹脂は、黒ポチ改善効果が著しい。

【0064】

【化6】



【0065】

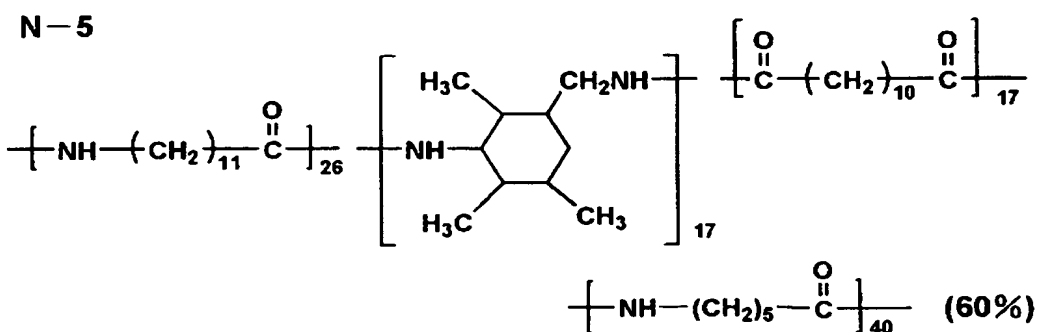
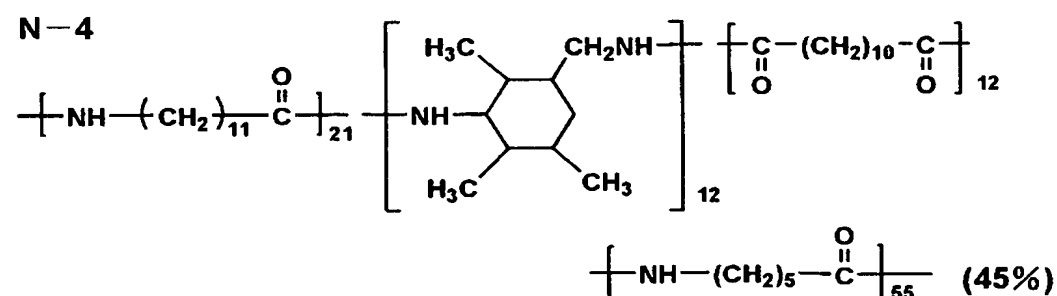
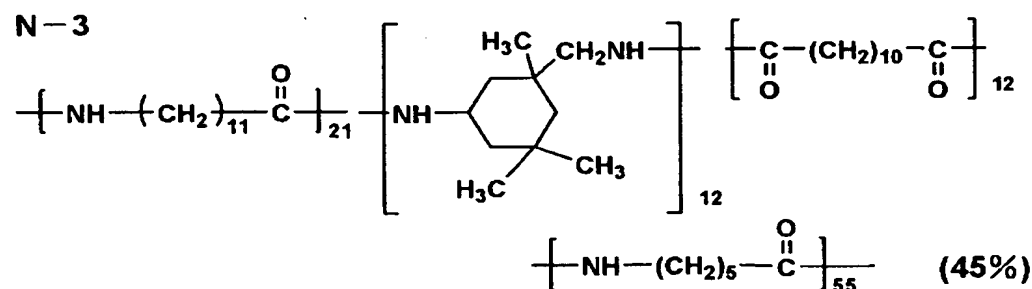
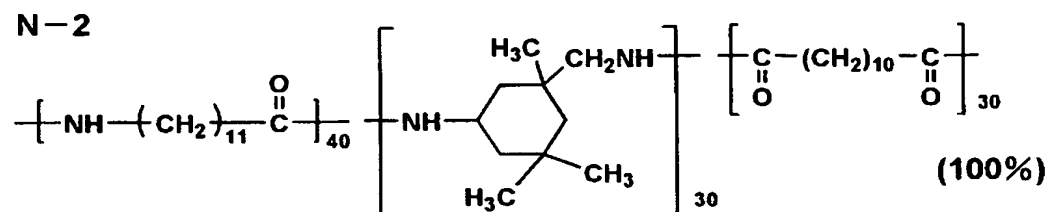
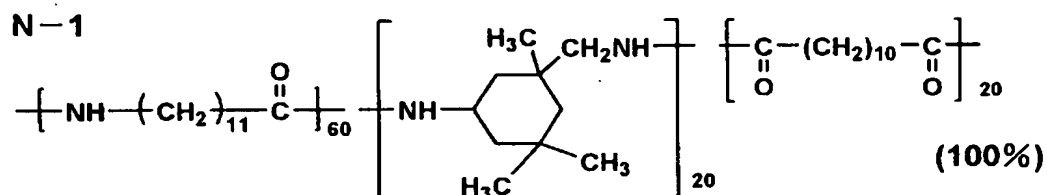
上記化学構造において、Aは単結合、炭素数1～4のアルキレン基を示し、R₄は置換基で、アルキル基を示し、pは1～5の自然数を示す。但し、複数のR₄は同一でも、異なっても良い。

【0066】

本発明のポリアミド樹脂の具体例としては下記のような例が挙げられる。

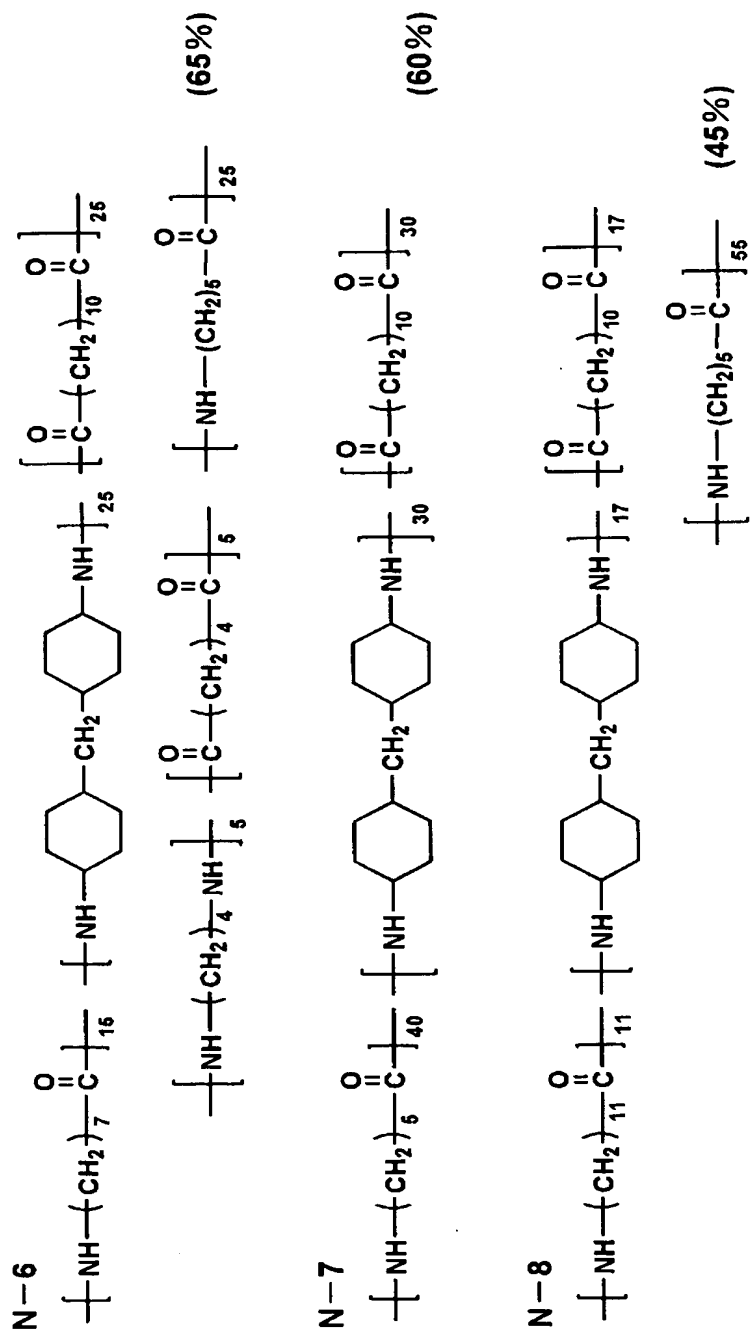
【0067】

【化7】



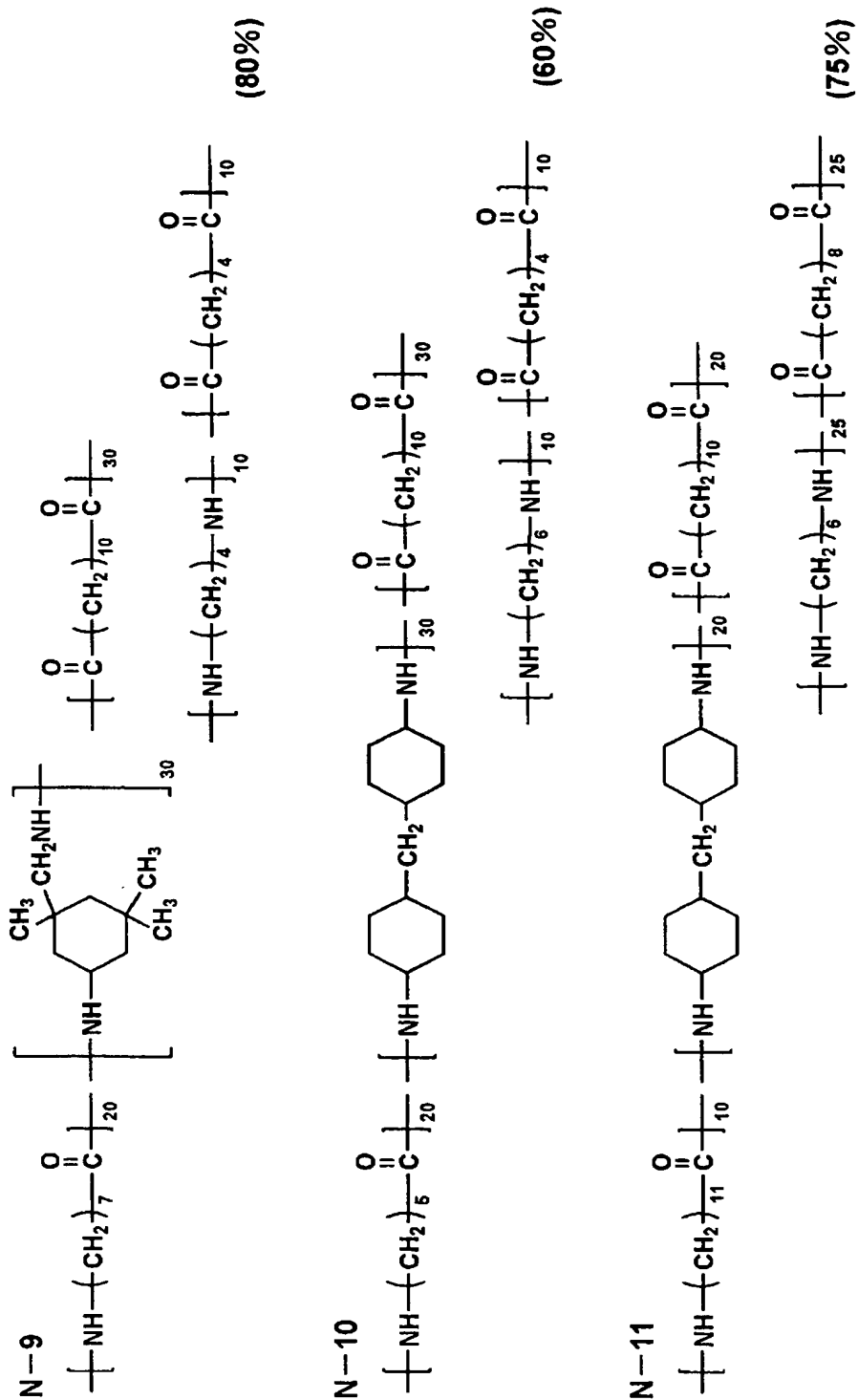
【0068】

【化 8】



【0069】

【化9】



【0070】

上記具体例中の（）内の％は繰り返し単位構造のアミド結合間の炭素数が7以

上の繰り返し単位構造の比率（モル％）を示す。

【0071】

上記具体例の中でも、一般式（1）の繰り返し単位構造を有する $N-1 \sim N-4$ のポリアミド樹脂が特に好ましい。

【0072】

又、本発明のポリアミド樹脂の分子量は数平均分子量で 5,000～80,000 が好ましく、10,000～60,000 がより好ましい。数平均分子量が 5,000 以下だと中間層の膜厚の均一性が劣化し、本発明の効果が十分に発揮されにくい。一方、80,000 より大きいと、樹脂の溶媒溶解性が低下しやすく、中間層中に凝集樹脂が発生しやすく、黒ポチ等の画像欠陥が発生しやすい。

【0073】

本発明のポリアミド樹脂はその一部が既に市販されており、例えばダイセル・デグサ（株）社製のベスタメルト X1010、X4685 等の商品名で販売されて、一般的なポリアミドの合成法で作製することができるが、以下に合成例の一例を挙げる。

【0074】

例示ポリアミド樹脂（ $N-1$ ）の合成

攪拌機、窒素、窒素導入管、温度計、脱水管等を備えた重合釜にラウリルラクタム 215 質量部、3-アミノメチルー 3,5,5-トリメチルシクロヘキシルアミン 112 質量部、1,12-ドデカンシカルボン酸 153 質量部及び水 2 質量部を混合し、加熱加圧下、水を留出させながら 9 時間反応させた。重合物を取り出し、 C^{13} -NMR により共重合組成を求めたところ、 $N-1$ の組成と一致した。尚、上記合成された共重合のメルトフローインデックス（MFI）は（230℃/2.16kg）の条件で、5g/10min であった。

【0075】

本発明のポリアミド樹脂を溶解し、塗布液を作製する溶媒としては、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*t*-ブタノール、*sec*-ブタノール等の炭素数 2～4 のアルコール類が好ましく、ポリアミドの溶解性と作製された塗布液の塗布性の点で優れている。これらの溶

媒は全溶媒中に30～100質量%、好ましくは40～100質量%、更には50～100質量%が好ましい。前記溶媒と併用し、好ましい効果を得られる助溶媒としては、メタノール、ベンジルアルコール、トルエン、メチレンクロライド、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。

【0076】

又、本発明の中間層には前記した樹脂中に遷移金属を100ppm～2.0質量%含有したN形半導性粒子を含有させることを特徴とする。

【0077】

N形半導性粒子を本発明の中間層に含有させると画像欠陥の1つであるレーザー光によるモアレを低減したり、中間層のフリーキャリア（導電性支持体等から進入してくる電子やホール）のブロッキング性を高めると共に、本発明では中間層のバインダー樹脂として前記した融解熱0～40J/gで、且つ吸水率5質量%以下の樹脂を用いることにより、外部の温湿度変化に対しても安定した特性を有する中間層を得ることができ、その結果感光体の電子写真特性が安定し、外部の温湿度変化に対しても安定した特性を有する感光体を得ることができる。

【0078】

N形半導性粒子とは、導電性キャリアを電子とする性質をもつ微粒子を示す。すなわち、導電性キャリアを電子とする性質をもつことから、該N形半導性粒子を絶縁性バインダーに含有させた中間層は、基体からのホール注入を効率的にブロックし、また、感光層からの電子に対してはブロッキング性が少ない性質を有する。

【0079】

前記N形半導性粒子は、具体的には酸化チタン（TiO₂）、酸化亜鉛（ZnO）、酸化スズ（SnO₂）等の顔料が挙げられるが、本発明では、遷移金属を100ppm～2.0質量%含有した酸化チタン顔料が好ましく、中でもアナターゼ形酸化チタン顔料が好ましい。

【0080】

酸化チタン顔料には、アナターゼ、ルチル、brookiteの3つの結晶構造が異なる顔料が存在し、アナターゼ形酸化チタン顔料（以後、単にアナターゼ形酸化

チタンともいう)は屈折率2.55、結晶形は正方晶系で、 a が0.378 nm、 c が0.947 nmの格子常数を有する白色酸化チタン顔料を云う。

【0081】

本発明では中間層に遷移金属を100 ppm～2.0質量%含有するアナターゼ形酸化チタン顔料をバインダー樹脂中に、分散し、導電性基体と感光層の間に中間層として構成することにより、温湿度の環境条件が変化しても、帯電特性や感度特性の変化が小さく、且つ反転現像で発生しやすい黒ポチ等の画像欠陥の発生を防止して、鮮鋭性の良好な電子写真画像を得ることができる。遷移金属が100 ppm未満では帯電電位の暗減衰が増大しやすく、画像濃度が低下したり、カブリが発生したりしやすい。一方、遷移金属が2.0質量%より多いと黒ポリエステル樹脂チガ発生しやすい。アナターゼ形酸化チタン顔料の遷移金属の含有量は300 ppm～1.8質量%がより好ましい。

【0082】

本発明のアナターゼ形酸化チタン粒子全体のニオブ元素濃度はICP（誘導結合プラズマ発光分析法）による定量分析により分析できる。

【0083】

又、上記のような構成の中間層を表面を荒らした導電性基体(R_z :0.5～2.5 μ m)上に設置することにより、前記した効果に加えて、導電性基体と感光層の膜付きを改善し、レーザ光等の像露光光を用いた画像形成に際し、発生しやすいモアレの発生防止にも顕著な効果がある。又、導電性基体の表面を荒らすことにより発生しやすい黒ポチ防止のためには、本発明の中間層の膜厚は0.7 R_z 以上にすることが好ましい。更に、中間層の膜厚 T は R_z 以上、10 μ m以下がより好ましい。中間層の膜厚 T が0.7 R_z 未満では、黒ポチが発生しやすく、20 μ mより厚いと、残留電位が上昇しやすく、画像濃度が低下しやすい。

【0084】

本発明のアナターゼ形酸化チタン顔料に含有される遷移金属とは、原子番号21～30又は39～48、57～80の遷移元素を意味する。これらの遷移元素の中でも、酸化チタン顔料中で、チタンイオンと大きさがほぼ同等以下の原子番号21～30又は39～48の遷移元素が好ましい。

【0085】

又、上記遷移金属の中でも、特にチタンイオンとイオン半径が近い原子番号 41 のニオブ元素が最も好ましい。ニオブ元素を 100 ppm ~ 2.0 質量% 含有したアナターゼ形酸化チタン顔料を中間層に含有する電子写真感光体は、中間層の整流性（電荷発生層の負電荷キャリアを通過させ、導電性支持体からの正電荷を阻止する性質）を強め、暗減衰が少なく、帯電安定性が十分に確保され、且つ黒ポチ等の画像欠陥を十分に防止することができる。又、ニオブ元素を 100 ppm ~ 2.0 質量% 含有したアナターゼ形酸化チタン顔料を中間層に含有した中間層の膜厚を、前記式（1）の関係に従って、十分な膜厚に作製することにより、前記した効果を一層確実に達成することができる。

【0086】

本発明のアナターゼ形酸化チタン顔料は公知の硫酸法で製造することができる。即ち、硫酸チタン、硫酸チタニルを含む溶液を加熱して加水分解させ含水二酸化チタンスラリーを作製し、該二酸化チタンスラリーを脱水焼成して得られる。以下、ニオブ元素を含有したアナターゼ形酸化チタン顔料の製造方法を記載する。

【0087】

まず、硫酸チタニル水溶液を加水分解して得た含水二酸化チタンスラリーに、硫酸ニオブ（水溶性のニオブ化合物）を添加する。添加量は、スラリー中のチタン量（二酸化チタン換算）に対し、ニオブイオンとして 0.15 ~ 5 質量% の硫酸ニオブが適当である。具体的には、（i）硫酸チタニル水溶液に硫酸ニオブをニオブイオンとして 0.15 ~ 5 質量% 加えたものを加水分解して得た含水二酸化チタンスラリー、あるいは（ii）硫酸チタニル水溶液を加水分解して得た含水二酸化チタンスラリーに、硫酸ニオブをニオブイオンとして 0.15 ~ 5 質量% 加えたスラリーを用いることができる。

【0088】

上記ニオブイオン等を含む含水二酸化チタンスラリーを脱水して焼成する。焼成温度は一般に 850 ~ 1100℃ が適当である。焼成温度が 850℃ 未満では焼成が十分に行われない。また、1100℃ を上回ると粒子の焼結が生じ、顔料

の分散性が著しく損なわれる。スラリーに加えられたニオブイオンは焼成中に粒子表面に偏析し、ニオブ酸化物として表面層に多く含まれる。この製造方法により、一次粒子の平均粒径が $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であって、ニオブ元素を $100 \text{ ppm} \sim 2 \text{ 質量}\%$ 含有したアナターゼ形酸化チタン顔料を得ることができる。

【0089】

本発明のアナターゼ形酸化チタンはアナターゼ化度は $90 \sim 100\%$ が好ましい。上記方法により、アナターゼ化度がほぼ 100% のアナターゼ形酸化チタンを作製することができる。又、この範囲のニオブ元素を含有するアナターゼ形酸化チタンを含有する本発明の中間層は、整流性が良好且つ安定して達成され、本発明の前記したような効果が良好に達成される。

ここで、アナターゼ化度とは、酸化チタンの粉末X線回析において、アナターゼの最強干渉線（面指数 101 ）の強度 I_A とルチルの最強干渉線（面指数 110 ）の強度 I_R を測定し、以下の式で求められる値である。

$$\text{アナターゼ化度}(\%) = 100 / (1 + 1.265 \times I_R / I_A)$$

アナターゼ化度を $90 \sim 100\%$ の範囲に作製するには、酸化チタンの作製において、チタン化合物として硫酸チタン、硫酸チタニルを含む溶液を加熱して加水分解させるとアナターゼ化度がほぼ 100% のアナターゼ形酸化チタンが得られる。又、四塩化チタン水溶液をアルカリを用いて中和すればアナターゼ化度が高いアナターゼ形酸化チタンが得られる。

【0090】

本発明に用いられるN形半導性粒子の平均粒径は、数平均一次粒径で 10 nm 以上 400 nm 以下の範囲が良く、 $15 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$ が好ましい。 10 nm 未満では中間層によるモアレ発生の防止効果が小さい。一方、 400 nm より大きいと、中間層塗布液のN形半導性粒子の沈降が発生しやすく、その結果、中間層中のN形半導性粒子の均一分散性が悪く、又黒ポチも増加しやすい。数平均一次粒径が前記範囲のN形半導性粒子を用いた中間層塗布液は分散安定性が良好で、且つこのような塗布液から形成された中間層は黒ポチ発生防止機能の他、環境特性が良好で、良好な帯電特性、感度特性を持つ電子写真感光体を作製することが出来る。

【0091】

前記N形半導性微粒子の数平均一次粒径は、例えば酸化チタンの場合、透過型電子顕微鏡観察によって10000倍に拡大し、ランダムに100個の粒子を一次粒子として観察し、画像解析によりフェレ径の数平均径として測定値する。

【0092】

本発明のN形半導性微粒子として好ましいアナターゼ形酸化チタン顔料は、反応性有機ケイ素化合物による表面処理を行うことが好ましい。反応性有機ケイ素化合物によるアナターゼ形酸化チタン顔料の表面処理は以下の様な湿式法で行うことできる。尚、反応性有機ケイ素化合物の表面処理とは、処理液に反応性有機ケイ素化合物を用いることを意味する。

【0093】

即ち、有機溶剤や水に対して前記反応性有機ケイ素化合物を溶解または懸濁させた液に前記アナターゼ形酸化チタン顔料を添加し、この混合液を数分から1昼夜程度メディア分散する。そして場合によっては混合液に加熱処理を施した後に、濾過等の工程を経た後乾燥し、表面を有機ケイ素化合物で被覆したアナターゼ形酸化チタン顔料を得る。なお、有機溶剤や水に対して酸化チタンを分散させた懸濁液に前記反応性有機ケイ素化合物を添加しても構わない。

【0094】

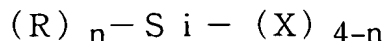
尚、前記表面処理に用いられる反応性有機ケイ素化合物の量は、前記表面処理時の仕込量にてアナターゼ形酸化チタン顔料100質量部に対し、反応性有機ケイ素化合物を0.1～10質量部、更に好ましくは0.1～5質量部用いることが好ましい。表面処理量が上記範囲よりも少ないと表面処理効果が十分に付与されず、中間層内における酸化チタン粒子の整流作用や分散性等が悪くなる。また、表面処理量が上記範囲を超えてしまうと、電子写真特性を劣化させ、その結果残留電位上昇や帯電電位の低下を招いてしまう。

【0095】

本発明で用いられる反応性有機ケイ素化合物としては下記一般式(4)で表される化合物が挙げられるが、酸化チタン表面の水酸基等の反応性基と縮合反応をする化合物であれば、下記化合物に限定されない。

【0096】

一般式 (4)



(式中、Si はケイ素原子、R は該ケイ素原子に炭素が直接結合した形の有機基を表し、X は加水分解性基を表し、n は 0～3 の整数を表す。)

一般式 (4) で表される有機ケイ素化合物において、R で示されるケイ素に炭素が直接結合した形の有機基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル等のアルキル基、フェニル、トリル、ナフチル、ビフェニル等のアリール基、 γ -グリシドキシプロピル、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル等の含エポキシ基、 γ -アクリロキシプロピル、 γ -メタアクリロキシプロピルの含(メタ)アクリロイル基、 γ -ヒドロキシプロピル、2, 3-ジヒドロキシプロピルオキシプロピル等の含水酸基、ビニル、プロペニル等の含ビニル基、 γ -メルカプトプロピル等の含メルカプト基、 γ -アミノプロピル、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピル等の含アミノ基、 γ -クロロプロピル、1, 1, 1-トリフロオロプロピル、ノナフルオロヘキシル、パーフルオロオクチルエチル等の含ハロゲン基、その他ニトロ、シアノ置換アルキル基を挙げられる。また、X の加水分解性基としてはメトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、ハロゲン基、アシルオキシ基が挙げられる。

【0097】

また、一般式 (4) で表される有機ケイ素化合物は、単独でも良いし、2 種以上組み合わせて使用しても良い。

【0098】

また、一般式 (4) で表される有機ケイ素化合物の具体的化合物で、n が 2 以上の場合、複数の R は同一でも異なっても良い。同様に、n が 2 以下の場合、複数の X は同一でも異なっても良い。又、一般式 (4) で表される有機ケイ素化合物を 2 種以上を用いるとき、R 及び X はそれぞれの化合物間で同一でも良く、異なっても良い。

【0099】

又、好ましい反応性有機ケイ素化合物としてはポリシロキサン化合物が挙げら

れる。特にメチルヒドロジェンポリシロキサンが好ましい。該ポリシロキサン化合物の分子量は1000～20000のものが一般に入手しやすく、又、黒ポチ発生防止機能も良好である。

【0100】

本発明の酸化チタンの表面処理の他の1つはフッ素原子を有する有機ケイ素化合物により表面処理を施された酸化チタン粒子である。該フッ素原子を有する有機ケイ素化合物による表面処理、前記した湿式法で行うのが好ましい。

【0101】

尚、本発明において酸化チタン粒子表面が反応性有機ケイ素化合物により被覆されていることは、光電子分光法（E S C A）、オージェ電子分光法（A u g e r）、2次イオン質量分析法（S I M S）や拡散反射F I - I R等の表面分析手法を複合することによって確認されるものである。

【0102】

上記アナターゼ形酸化チタン顔料の表面処理の他の1つは、アルミナ、シリカ、及びジルコニアから選ばれる少なくとも1種類以上の表面処理が挙げられる。

【0103】

このアルミナ処理、シリカ処理、ジルコニア処理とはアナターゼ形酸化チタン表面にアルミナ、シリカ、或いはジルコニアを析出させる処理を云い、これらの表面に析出したアルミナ、シリカ、ジルコニアにはアルミナ、シリカ、ジルコニアの水和物も含まれる。

【0104】

なお、アルミナ及びシリカの処理は同時に行っても良いが、特にアルミナ処理を最初に行い、次いでシリカ処理を行うことが好ましい。また、アルミナとシリカの処理をそれぞれ行う場合のアルミナ及びシリカの処理量は、アルミナよりもシリカの多いものが好ましい。

【0105】

アナターゼ形酸化チタンのアルミナ、シリカ、及びジルコニア等の金属酸化物による表面処理は湿式法で行うことができる。例えば、シリカ、又はアルミナの表面処理を行ったアナターゼ形酸化チタンは以下の様に作製することができる。

【0106】

アナターゼ形酸化チタンを用いる場合、酸化チタン粒子（数平均一次粒子径：50 nm）を50～350 g/Lの濃度で水中に分散させて水性スラリーとし、これに水溶性のケイ酸塩又は水溶性のアルミニウム化合物を添加する。その後、アルカリ又は酸を添加して中和し、酸化チタン粒子の表面にシリカ、又はアルミナを析出させる。続いて濾過、洗浄、乾燥を行い目的の表面処理酸化チタンを得る。前記水溶性のケイ酸塩としてケイ酸ナトリウムを使用した場合には、硫酸、硝酸、塩酸等の酸で中和することができる。一方、水溶性のアルミニウム化合物として硫酸アルミニウムを用いたときは水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリで中和することができる。

【0107】

なお、上記表面処理に用いられる金属酸化物の量は、前記表面処理時の仕込量にて酸化チタン粒子100質量部に対して、0.1～50質量部、更に好ましくは1～10質量部の金属酸化物が用いられる。尚、前述のアルミナとシリカを用いた場合も例えばアナターゼ形酸化チタン粒子の場合、酸化チタン粒子100質量部に対して各々1～10質量部用いることが好ましく、アルミナよりもシリカの量が多いことが好ましい。

【0108】

又、本発明の中間層は実質的に絶縁層であることが好ましい。ここで絶縁層とは、体積抵抗が $1 \times 10^8 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ である。又、本発明の中間層の体積抵抗は好ましくは $1 \times 10^9 \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 、更に好ましくは、 $2 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ が良い。体積抵抗は下記のようにして測定できる。

【0109】

測定条件；JIS：C2318-1975に準ずる。

測定器：三菱油化社製Hiresta IP

測定条件：測定プローブ HRS

印加電圧：500V

測定環境： $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 、 $80 \pm 5\text{RH}\%$

体積抵抗が 1×10^8 未満では中間層の電荷ブロッキング性が低下し、黒ポチ

の発生が増大し、電子写真感光体の電位保持性も劣化し、良好な画質が得られない。一方 $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ より大きいと繰り返し画像形成で残留電位が増大しやすく、良好な画質が得られない。

【0110】

本発明の中間層を形成するために作製する中間層塗布液は前記表面処理酸化チタン等の表面処理N形半導性粒子、バインダー樹脂、分散溶媒等から構成されるが、分散溶媒としては前記したポリアミド樹脂の溶媒と同様なものが適宜用いられる。

【0111】

又、上記N形半導性微粒子以外に、金属酸化物の微粒子も好ましく用いられる。金属酸化物の微粒子としては、例えば酸化セリウム、酸化クロム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、酸化錫などの酸化物などが挙げられ、これらのうち1種を、又は、必要に応じて2種以上の金属酸化物を用いることが好ましい。又、これらの金属酸化物は、例えばチタンカップリング剤、シランカップリング剤、高分子脂肪酸又はその金属塩等の疎水化処理剤により疎水化されたものが好ましい。

【0112】

本発明の中間層は、バインダー樹脂100質量部に対し、N形半導性微粒子を10～10,000質量部、好ましくは50～1,000質量部の割合で含有させる。該N形半導性微粒子をこの範囲で用いることにより、該N形半導性微粒子の分散性を良好に保つことができ、黒ポチが発生せず、初期電位変動が小さい良好な中間層を形成することができる。

【0113】

上記のようなN形半導性微粒子を本発明のポリアミド樹脂中に分散、含有させることにより、電子写真特性、特に繰り返し使用時の電位の湿度依存性、更に黒ポチ等の画像欠陥の改善効果を増大させることができる。

【0114】

次に、中間層以外の本発明に好ましく用いられる感光体の構成について記載する。

【0115】

本発明の感光体としては本発明の目的からは有機電子写真感光体（有機感光体とも云う）に本発明の中間層を適用することが好ましい。

【0116】

本発明において、有機感光体とは電子写真感光体の構成に必要な不可欠な電荷発生機能及び電荷輸送機能の少なくとも一方の機能を有機化合物に持たせて構成された電子写真感光体を意味し、公知の有機電荷発生物質又は有機電荷輸送物質から構成された感光体、電荷発生機能と電荷輸送機能を高分子錯体で構成した感光体等公知の有機電子写真感光体を全て含有する。

【0117】

有機感光体の層構成は、特に限定はないが、基本的には電荷発生層、電荷輸送層、或いは電荷発生・電荷輸送層（電荷発生と電荷輸送の機能を同一層に有する層）等の感光層から構成されるが、その上に表面層を塗設した構成でもよい。又、表面層は保護層の機能と電荷輸送の機能を有しているので電荷輸送層の代わりに用いてもよい。

【0118】

以下に本発明に用いられる具体的な感光体の構成について記載する。

導電性基体（導電性支持体）

本発明の感光体に用いられる導電性基体としてはシート状、円筒状のどちらを用いても良いが、画像形成装置をコンパクトに設計するためには円筒状導電性基体の方が好ましい。

【0119】

本発明の円筒状導電性基体とは回転することによりエンドレスに画像を形成できるに必要な円筒状の基体を意味し、真直度で0.1mm以下、振れ0.1mm以下の範囲にある導電性の基体が好ましい。この真円度及び振れの範囲を超えると、良好な画像形成が困難になる。

【0120】

導電性の材料としてはアルミニウム、ニッケルなどの金属ドラム、又はアルミニウム、酸化錫、酸化インジウムなどを蒸着したプラスチックドラム、又は導

電性物質を塗布した紙・プラスチックドラムを使用することができる。導電性基体としては常温で比抵抗 $10^3 \Omega \text{ cm}$ 以下が好ましい。

【0121】

本発明で用いられる導電性基体は、その表面に封孔処理されたアルマイト膜が形成されたものを用いても良い。アルマイト処理は、通常例えばクロム酸、硫酸、シュウ酸、リン酸、硼酸、スルファミン酸等の酸性浴中で行われるが、硫酸中での陽極酸化処理が最も好ましい結果を与える。硫酸中での陽極酸化処理の場合、硫酸濃度は $100 \sim 200 \text{ g/l}$ 、アルミニウムイオン濃度は $1 \sim 10 \text{ g/l}$ 、液温は 20°C 前後、印加電圧は約 20 V で行うのが好ましいが、これに限定されるものではない。又、陽極酸化被膜の平均膜厚は、通常 $20 \mu\text{m}$ 以下、特に $10 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0122】

本発明の電子写真感光体は導電性基体の表面粗さを十点平均表面粗さ R_z で、 $0.5 \sim 2.5 \mu\text{m}$ に作製することが好ましい。このような表面粗さに加工した導電性基体の上に、本発明の遷移金属を含有するアナターゼ形酸化チタンを有する中間層を設置することにより、レーザ等の干渉光を用いても、モアレの発生を効率よく防止することができる。

【0123】

表面粗さ R_z の定義と測定法

本発明の R_z は J I S B 0 6 0 1 - 1 9 8 2 に記載の基準長 0.25 mm の値を意味する。即ち、基準長 0.25 mm の距離間で上位から 5 つの山頂の平均高さと、下位から 5 つの谷底の平均低さとの差である。

【0124】

後述の実施例では、粗さ R_z を表面粗さ計（小坂研究所社製 S u r f c o r d e r S E - 3 0 H）で測定した。但し、誤差範囲内で同一の結果を生じる測定器であれば、他の測定器を用いても良い。

【0125】

導電性基体の表面粗さ R_z は導電性基体の表面を切削加工や微細な粒子を基体表面に衝突させることによる、サンドブラスト加工の方法等を用いて、本発明の

範囲内に加工することが出来る。又、前記したアルマイト加工等の化学的な表面処理によっても本発明の範囲内に加工することが出来る。

【0 1 2 6】

中間層

本発明においては導電性支持体と感光層の間に、バリヤー機能を備えた前記した中間層を設ける。

【0 1 2 7】

感光層

本発明の感光体の感光層構成は前記中間層上に電荷発生機能と電荷輸送機能を1つの層に持たせた単層構造の感光層構成でも良いが、より好ましくは感光層の機能を電荷発生層（C G L）と電荷輸送層（C T L）に分離した構成をとるのがよい。機能を分離した構成を取ることで繰り返し使用に伴う残留電位増加を小さく制御でき、その他の電子写真特性を目的に合わせて制御しやすい。負帯電用の感光体では中間層の上に電荷発生層（C G L）、その上に電荷輸送層（C T L）の構成を取ることが好ましい。正帯電用の感光体では前記層構成の順が負帯電用感光体の場合の逆となる。本発明の最も好ましい感光層構成は前記機能分離構造を有する負帯電感光体構成である。

【0 1 2 8】

以下に機能分離負帯電感光体の感光層構成について説明する。

電荷発生層

電荷発生層には電荷発生物質（C G M）を含有する。その他の物質としては必要によりバインダー樹脂、その他添加剤を含有しても良い。

【0 1 2 9】

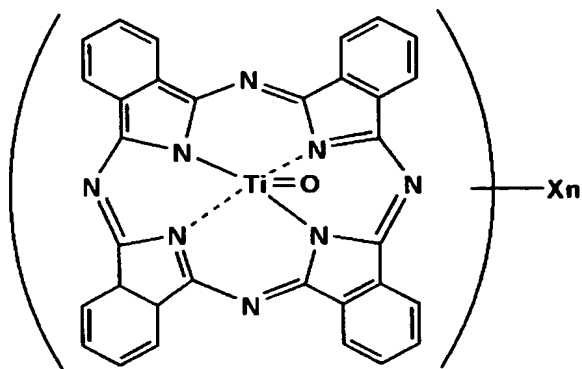
電荷発生物質（C G M）としては公知の電荷発生物質（C G M）を用いることができる。例えばフタロシアニン顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、アズレニウム顔料などを用いることができる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできるC G Mは複数の分子間で安定な凝集構造をとりうる立体、電位構造を有するものであり、具体的には特定の結晶構造を有するフタロシアニン顔料、ペリレン顔料のC G Mが挙げられる。

【0130】

フタロシアニン顔料としては下記化学構造式を有するチタニルフタロシアニン顔料が電荷発生物質として良く知られている。

【0131】

【化10】



【0132】

(式中、Xはハロゲン原子を表し、nは0～1の数を示す)。前記Xが塩素原子の場合nは0～0.5が好ましく、0～0.1がより好ましい。

【0133】

本発明ではこのチタニルフタロシアニン顔料の中で、Cu-K α X線に対するX線回折のブラッグ角 ($2\theta \pm 0.2^\circ$) において、 27.2° に最大ピークを有するチタニルフタロシアニン (オキシチタニルフタロシアニン)、同 $2\theta \pm 0.2$ において、 7.5° 、 28.5° に顕著なピークを有するチタニルフタロシアニン顔料を用いることが好ましい。これらのチタニルフタロシアニン顔料は温湿度の環境変動が生じた場合に、感度特性が変化し、黒帯状の画像欠陥を発生したり、高温高湿環境中で黒ポチが発生したり、或いは長時間の連続プリントにより、画像濃度の低下を発生しやすい特性を有しているが、本発明の中間層と組み合わせた場合、このような欠点が解消され、良好な電子写真画像を得ることができる。

【0134】

電荷発生層にCGMの分散媒としてバインダーを用いる場合、バインダーとし

ては公知の樹脂を用いることができるが、最も好ましい樹脂としてはホルマール樹脂、ブチラール樹脂、シリコーン樹脂、シリコーン変性ブチラール樹脂、フェノキシ樹脂等が挙げられる。バインダー樹脂と電荷発生物質との割合は、バインダー樹脂 100 質量部に対し 20～600 質量部が好ましい。これらの樹脂を用いることにより、繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる。電荷発生層の膜厚は $0.1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$ が好ましい。

【0135】

電荷輸送層

電荷輸送層には電荷輸送物質 (CTM) 及び CTM を分散し製膜するバインダー樹脂を含有する。その他の物質としては必要により酸化防止剤等の添加剤を含有しても良い。

【0136】

電荷輸送物質 (CTM) としては公知の電荷輸送物質 (CTM) を用いることができる。例えばトリフェニルアミン誘導体、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ベンジジン化合物、ブタジエン化合物などを用いることができる。これら電荷輸送物質は通常、適当なバインダー樹脂中に溶解して層形成が行われる。これらの中で繰り返し使用に伴う残留電位増加を最も小さくできる CTM は高移動度で、且つ組み合わされる CGM とのイオン化ポテンシャル差が $0.5\ (\text{eV})$ 以下の特性を有するものであり、好ましくは $0.30\ (\text{eV})$ 以下である。

【0137】

CGM、CTM のイオン化ポテンシャルは表面分析装置 AC-1 (理研計器社製) で測定される。

【0138】

電荷輸送層 (CTL) に用いられる樹脂としては、例えばポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、シリコーン樹脂、メラミン樹脂並びに、これらの樹脂の繰り返し単位構造のうちの 2 つ以上を含む共重合体樹脂。又これらの絶縁性樹脂の他、ポリ-N-ビニルカルバゾール等の高分子有機半

導体が挙げられる。

【0139】

これらCTLのバインダーとして最も好ましいものはポリカーボネート樹脂である。ポリカーボネート樹脂はCTMの分散性、電子写真特性を良好にすることにおいて、最も好ましい。バインダー樹脂と電荷輸送物質との割合は、バインダー樹脂100質量部に対し10～200質量部が好ましい。又、電荷輸送層の膜厚は10～40 μ mが好ましい。

【0140】

表面層

感光体の表面層（保護層）として、シロキサンポリカーボネートや架橋タイプのシロキサン系樹脂をバインダーとした層を設けてもよい。

【0141】

上記では本発明の最も好ましい感光体の層構成を例示したが、本発明では上記以外の感光体層構成でも良い。

【0142】

感光層、中間層、表面層等の層形成に用いられる溶媒又は分散媒としては、n-ブチルアミン、ジエチルアミン、エチレンジアミン、イソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N，N-ジメチルホルムアミド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、シクロヘキサノン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、1，2-ジクロロプロパン、1，1，2-トリクロロエタン、1，1，1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、ジオキサン、メタノール、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、酢酸エチル、酢酸ブチル、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ等が挙げられる。本発明はこれらに限定されるものではないが、ジクロロメタン、1，2-ジクロロエタン、メチルエチルケトン等が好ましく用いられる。また、これらの溶媒は単独或いは2種以上の混合溶媒として用いることもできる。

【0143】

又、これらの各層の塗布溶液は塗布工程に入る前に、塗布溶液中の異物や凝集物を除去するために、金属フィルター、メンブランフィルター等で濾過することが好ましい。例えば、日本ポール社製のプリーツタイプ（HDC）、デプスタイプ（プロファイル）、セミデプスタイプ（プロファイルスター）等を塗布液の特性に応じて選択し、濾過をすることが好ましい。

【0144】

次に有機電子写真感光体を製造するための塗布加工方法としては、浸漬塗布、スプレー塗布、円形量規制型塗布等の塗布加工法が用いられるが、感光層の上層側の塗布加工は下層の膜を極力溶解させないため、又、均一塗布加工を達成するためスプレー塗布又は円形量規制型（円形スライドホッパ型がその代表例）塗布等の塗布加工方法を用いるのが好ましい。なお保護層は前記円形量規制型塗布加工方法を用いるのが最も好ましい。前記円形量規制型塗布については例えば特開昭58-189061号公報に詳細に記載されている。

【0145】

次に、本発明の画像形成方法及び画像形成装置の説明をする。

図1は本発明の画像形成方法の1例としての画像形成装置の断面構成図である。

【0146】

図1に於いて50は像担持体である感光体ドラム（感光体）で、有機感光層をドラム上に塗布した感光体で、接地されて時計方向に駆動回転される。52はスコトロンの帯電器（帯電手段、帯電工程）で、感光体ドラム50周面に対し一様な帯電をコロナ放電によって与えられる。この帯電器52による帯電に先だって、前画像形成での感光体の履歴をなくすために発光ダイオード等を用いた帯電前露光部51による露光を行って感光体周面の除電をしてもよい。

【0147】

感光体への一様帯電の後、像露光手段（像露光工程）としての像露光器53により画像信号に基づいた像露光が行われる。この図の像露光器53は図示しないレーザダイオードを露光光源とする。回転するポリゴンミラー531、 $f\theta$ レンズ等を経て反射ミラー532により光路を曲げられた光により感光体ドラム上の

走査がなされ、静電潜像が形成される。

【0 1 4 8】

その静電潜像は次いで現像手段（現像工程）としての現像器 5 4 で現像される。感光体ドラム 5 0 周縁にはトナーとキャリアとから成る現像剤を内蔵した現像器 5 4 が設けられていて、マグネットを内蔵し現像剤を保持して回転する現像スリーブ 5 4 1 によって現像が行われる。

【0 1 4 9】

像露光工程から現像工程迄の到達時間（ T_d ）は高速のプロセススピードでは短くなり、高速適応性が不十分な電子写真感光体は、現像工程に達した時にも像露光による電位低下が完了しない。電子写真感光体は像露光工程から現像工程迄の到達時間（ T_d ）が 1 1 0 m 秒以下の高速のプロセスに適用しても、現像工程で、十分な電位低下を完了しており、繰り返し、使用による高速性の劣化も小さく、更に低温低湿環境下でも、十分な高速適応性を有している。

【0 1 5 0】

本発明の像露光工程から現像工程迄の到達時間（ T_d ）は、感光体上に照射される像露光光の完了時の位置（感光体上の位置 A）と現像によりトナーが付着し始める位置（感光体上の位置 B）の間の感光体上の距離（ $|A \sim B|$ ）を画像形成動作時の感光体の線速（感光体の表面線速）で除すことにより算出できる。

【0 1 5 1】

一般にデジタルの画像形成方法では反転現像が行なわれるが、ここで反転現像とは帯電器 5 2 により、感光体表面を一様に帯電し、像露光が行われた領域、即ち、感光体の露光部電位（露光部領域）を現像工程（手段）により、顕像化する画像形成方法である。一方未露光部電位は現像スリーブ 5 4 1 に印加される現像バイアス電位により現像されない。

【0 1 5 2】

現像器 5 4 内部は現像剤攪拌搬送部材 5 4 4、5 4 3、搬送量規制部材 5 4 2 等から構成されており、現像剤は攪拌、搬送されて現像スリーブに供給されるが、その供給量は該搬送量規制部材 5 4 2 により制御される。該現像剤の搬送量は適用される電子写真感光体の線速及び現像剤比重によっても異なるが、一般的に

は $20 \sim 200 \text{ mg/cm}^2$ の範囲である。

【0153】

現像剤は、例えば前述のフェライトをコアとしてそのまわりに絶縁性樹脂をコーティングしたキャリアと、前述のスチレンアクリル系樹脂を主材料としてカーボンブラック等の着色剤と荷電制御剤と低分子量ポリオレフィンからなる着色粒子に、シリカ、酸化チタン等を外添したトナーとからなるもので、現像剤は搬送量規制部材によって層厚を規制されて現像域へと搬送され、現像が行われる。この時通常は感光体ドラム 50 と現像スリーブ 541 の間に直流バイアス、必要に応じて交流バイアス電圧をかけて現像が行われる。また、現像剤は感光体に対して接触あるいは非接触の状態で見像される。感光体の電位測定は電位センサー 547 を図 1 のように現像位置上部に設けて行う。

【0154】

記録紙 P は画像形成後、転写のタイミングの整った時点で給紙ローラー 57 の回転作動により転写域へと給紙される。

【0155】

転写域においては転写のタイミングに同期して感光体ドラム 50 の周面に転写電極（転写手段：転写器）58 が作動し、給紙された記録紙 P にトナーと反対極性の帯電を与えてトナーを転写する。

【0156】

次いで記録紙 P は分離電極（分離器）59 によって除電がなされ、感光体ドラム 50 の周面により分離して定着装置 60 に搬送され、熱ローラー 601 と圧着ローラー 602 の加熱、加圧によってトナーを溶着したのち排紙ローラー 61 を介して装置外部に排出される。なお前記の転写電極 58 及び分離電極 59 は記録紙 P の通過後、一次作動を中止し、次なるトナー像の形成に備える。図 1 では転写電極 58 にコロトロンの転写帯電極を用いている。転写電極の設定条件としては、感光体のプロセススピード（周速）等により異なり一概に規定することはできないが、例えば、転写電流としては $+100 \sim +400 \mu\text{A}$ 、転写電圧としては $+500 \sim +2000 \text{ V}$ を設定値とすることができる。

【0157】

一方記録紙Pを分離した後の感光体ドラム50は、クリーニング器（クリーニング手段）62のブレード621の圧接により残留トナーを除去・清掃し、再び帯電前露光部51による除電と帯電器52による帯電を受けて次なる画像形成のプロセスに入る。

【0158】

尚、70は感光体、帯電器、転写器、分離器及びクリーニング器が一体化されている着脱可能なプロセスカートリッジである。

【0159】

本発明の画像形成方法及び画像形成装置は電子写真複写機、レーザプリンター、LEDプリンター及び液晶シャッター式プリンター等の電子写真装置一般に適応するが、更に、電子写真技術を応用したディスプレイ、記録、軽印刷、製版及びファクシミリ等の装置にも幅広く適用することができる。

【0160】

【実施例】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明の様態はこれに限定されない。尚、以下の文章で「部」とは質量部を表す。

【0161】

以下のようにして、評価に用いる感光体を作製した。

感光体1の作製

中間層1

洗浄済み円筒状アルミニウム基体（切削加工により表面粗さ R_z ：1.0 μm に加工した）上に、下記中間層塗布液を浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚1.0 μm の中間層1を形成した。

【0162】

下記中間層分散液を同じ混合溶媒にて二倍に希釈し、一夜静置後に濾過（フィルター；日本ポール社製リジメッシュフィルター公称濾過精度：5ミクロン、圧力；50 kPa）し、中間層塗布液を作製した。

【0163】

（中間層分散液の作製）

バインダー樹脂：（例示ポリアミドN-1） 1部

ニオブ元素を0.5質量%含有したアナターゼ形酸化チタンA1（一次粒径35nm；表面処理は、フッ化エチルトリメトキシシラン処理） 3.0部

イソプロピルアルコール 10部

上記成分を混合し、サンドミル分散機を用い、10時間、バッチ式にて分散して、中間層分散液を作製した。

【0164】

電荷発生層

下記成分を混合し、サンドミル分散機を用いて分散し、電荷発生層塗布液を調製した。この塗布液を浸漬塗布法で塗布し、前記中間層の上に乾燥膜厚0.3μmの電荷発生層を形成した。

【0165】

Y形オキシチタニルフタロシアニン（Cu-K α 特性X線によるX線回折のスペクトルで、最大ピーク角度が2 θ で27.3） 20部

ポリビニルブチラール（#6000-C、電気化学工業社製） 10部

酢酸t-ブチル 700部

4-メトキシ-4-メチル-2-ペンタノン 300部

電荷輸送層

下記成分を混合し、溶解して電荷輸送層塗布液を調製した。この塗布液を前記電荷発生層の上に浸漬塗布法で塗布し、乾燥膜厚24μmの電荷輸送層を形成し、感光体1を作製した。

【0166】

電荷輸送物質（4-メトキシ-4'-（4-メチル- α -フェニルスチリル）トリフェニルアミン） 75部

ポリカーボネート樹脂「ユーピロン-Z300」（三菱ガス化学社製） 100部

酸化防止剤（下記化合物A） 2部

テトラヒドロフラン／トルエン（体積比7／3） 750部

感光体2～23の作製

アルミニウム基体の表面粗さ R_z 、中間層の粒子、バインダー樹脂、乾燥膜厚等の組成を表 1、2 のように変更した以外は感光体 1 と同様にして感光体 2 ～ 2 3 を作製した。

【0 1 6 7】

表中、

A 1 はニオブ元素を 0. 5 質量% 含有したアナターゼ形酸化チタン（アナターゼ化度：1 0 0 %）

A 2 はニオブ元素を 1. 0 質量% 含有したアナターゼ形酸化チタン（アナターゼ化度：9 5 %）

A 3 はニオブ元素を 3 0 0 p p m 含有したアナターゼ形酸化チタン（アナターゼ化度：1 0 0 %）

A 4 はニオブ元素を 1. 8 質量% 含有したアナターゼ形酸化チタン（アナターゼ化度：9 2 %）

A 5 はニオブ元素を 7 0 p p m 含有したアナターゼ形酸化チタン（アナターゼ化度：1 0 0 %）

A 6 はニオブ元素を 2. 2 質量% 含有したアナターゼ形酸化チタン（アナターゼ化度：9 2 %）

尚、表 1、表 2 中、表面処理とはアナターゼ形酸化チタン顔料の表面に施した表面処理に用いた物質を示す（但し、シリカ・アルミナはアナターゼ形酸化チタン顔料の表面に析出した物質を示す）。

【0 1 6 8】

又、表 1、表 2 中の融解熱、吸水率の測定は以下のようにして行った。

融解熱の測定条件

測定機：島津製作所「島津熱流速示差走査熱量計 D S C - 5 0」を用いて測定した。

【0 1 6 9】

測定条件：測定試料を上記測定機に設定し、室温（2 4 ℃）から測定開始、2 0 0 ℃迄 5 ℃/分で昇温し、次いで室温まで 5 ℃/分で冷却する。これを 2 回連続で行い、2 回めの昇温時の融解による吸熱ピーク面積より融解熱を算出する。

【 0 1 7 0 】

吸水率の測定条件

測定対象の試料を 7 0 ～ 8 0 ℃ で 3 ～ 4 時間で十分に乾燥させ、その質量を精密に秤量する。次に、2 0 ℃ に維持したイオン交換水に試料を投入し、一定時間経過後に引き上げ試料表面の水を清潔な布で拭き取り、質量を測定する。以上の操作を質量増が飽和するまで繰り返し、その結果得られた試料の増加質量（増加分）を初期の質量で除した値を吸水率とした。

【 0 1 7 1 】

【表 1】

感光体 No.	アルミニウム 基体の 表面粗さ R _a (μ m)	中間層								備考	
		粒子 (nm)	表面処理	バインダー樹脂				溶剤	乾燥 膜厚 (μ m)		
				種類	融解熱 (J/g)	吸水率 (質量%)	炭素数が7以上の 単位構造の比率 (モル%)				
1	1.0	A1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-1	0	1.9	100	イソプロピルアルコール	1.00	本発明内
2	1.0	A1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-2	0	2.0	100	イソプロピルアルコール	1.00	本発明内
3	1.0	A1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピルアルコール	1.00	本発明内
4	1.0	A1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-6	12	3.4	65	イソプロピルアルコール /ブタノール(6/1)	1.00	本発明内
5	1.0	A1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-7	28	3.8	60	イソプロピルアルコール /ブタノール(6/1)	1.00	本発明内
6	1.0	A1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-8	23	4.5	45	エタノール/1- プロパノール(1/5)	1.00	本発明内
7	0.4	A2	180	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-1	0	1.9	100	イソプロピルアルコール	0.40	本発明内
8	0.5	A2	180	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-1	0	1.9	100	イソプロピルアルコール	0.30	本発明内
9	0.5	A2	180	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-1	0	1.9	100	イソプロピルアルコール	0.40	本発明内
10	0.5	A2	180	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-1	0	1.9	100	イソプロピルアルコール	1.00	本発明内
11	0.5	A2	180	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-1	0	1.9	100	イソプロピルアルコール	1.50	本発明内
12	1.0	A3	65	オクチル トリメトキシシラン	N-2	0	2.0	100	イソプロピルアルコール	1.00	本発明内

【0172】

【表 2】

感光体 No.	アルミニウム 基体の表面粗さ R _a (μm)	中間層							備考		
		粒子 (nm)	表面処理	バインダー樹脂				溶剤		乾燥 膜厚 (μm)	
				種類	融解熱 (J/g)	吸水率 (質量%)	炭素数が7以上の 単位構造の比率 (モル%)				
13	1.0	A 3	65	トリメトキシシラン オクテチル	N-2	0	2.0	100	イソプロピル アルコール	2.00	本発明内
14	2.5	A 4	15	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピル アルコール	1.75	本発明内
15	2.5	A 4	15	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピル アルコール	2.50	本発明内
16	2.5	A 4	15	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピル アルコール	5.00	本発明内
17	2.5	A 4	15	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピル アルコール	10.00	本発明内
18	2.5	A 4	15	シリカ・アルミナ トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピル アルコール	20.00	本発明内
19	3.0	A 4	15	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-3	0	2.8	45	イソプロピル アルコール	3.0	本発明内
20	1.0	A 1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-12	24	8.5	0	メタノール	1.00	本発明外
21	1.0	A 1	35	フッ化エチル トリメトキシシラン	N-13	60	3.7	35	イソプロピル アルコール	1.00	本発明外
22	0.5	A 5	35	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-2	0	2.0	100	イソプロピル アルコール	0.50	本発明外
23	2.5	A 6	35	メチルハイドロジェン ポリシロキサン	N-2	0	2.0	100	イソプロピル アルコール	5.00	本発明外

【0173】

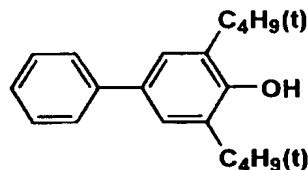
表中、炭素数が7以上の単位構造の比率とは、繰り返し単位構造のアミド結合間の炭素数が7以上の繰り返し単位構造の比率（モル%）を示す。又、N-12

はメトキシメチル化ナイロン6（アミド結合間の炭素数は5であり、メトキシメチル化度は25%）、N-13は下記構造のポリアミドを示す。

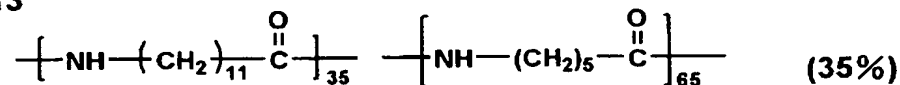
【0174】

【化11】

化合物A



N-13



【0175】

上記N-13構造の（）内の%は繰り返し単位構造のアミド結合間の炭素数が7以上の繰り返し単位構造の比率（モル%）を示す。

【0176】

評価

得られたサンプルをコニカ（株）製の反転現像方式デジタル複写機「Konica 7085」改造機（スコロトロン帯電器、半導体レーザ像露光器（波長680nm）、反転現像手段を有するA4紙85枚/分機）に搭載し、帯電器のグリッド電圧を-750Vに調整し、低温低湿（LL：10℃20%RH）、常温常湿（NN：20℃60%RH）、高温高湿（HH：30℃80%RH）にて、各環境毎に、A4紙、各1万枚の連続コピー画像を作製し、画像評価を行った。又、高温高湿（30℃80%RH）の未露光部電位VHH、露光部電位VHLおよび低温低湿（10℃20%RH）の未露光部電位VLH、露光部電位VLLを測定し、 $|\Delta VH|$ （VHH-VHLの絶対値）及び $|\Delta VL|$ （VLH-VLLの絶対値）を算出した。尚、上記電位評価は各環境条件での1万枚の連続コピー終了後、直ちに電位計で測定した。又、画像濃度、カブリ、黒ポチ、鮮鋭性の評価は下記のようにして行った。

【0 1 7 7】

「K o n i c a 7 0 8 5」改造機の作動条件

感光体のラインスピード；4 2 0 mm／秒

像露光工程から現像工程までの移動時間；0. 1 0 8 秒

帯電条件

帯電器；スコロトロン帯電器（負帯電）

帯電電位の目標；- 7 5 0 V

露光条件

べた黒画像電位の目標；- 5 0 V

露光ビーム；レーザは6 8 0 nmの半導体レーザを使用

現像条件

現像剤は、K o n i c a 7 0 8 5 用現像剤を使用した。

【0 1 7 8】

転写条件

転写極；コロナ帯電方式（正帯電）

分離条件

分離爪ユニットの分離手段を用いた

クリーニング条件

クリーニングブレードをカウンター方向に当接したクリーニング手段を用いた

。

【0 1 7 9】

評価項目及び評価基準

画像濃度；低温低湿（L L：1 0℃2 0% R H）、高温高湿（H H：3 0℃8 0% R H）で評価

マクベス社製R D - 9 1 8 を使用して測定。紙の反射濃度を「0」とした相対反射濃度で測定した。多数枚のコピーで残留電位が増加すると、画像濃度が低下する。各1万枚コピー後のべた黒画像部で測定した。

【0 1 8 0】

◎：低温低湿、高温高湿とも黒ベタ画像が1. 2より高い（良好）

○：低温低湿、高温高湿とも黒ベタ画像が1.0以上、1.2以下（実用上問題なし）

×：低温低湿、高温高湿の何れかで黒ベタ画像が1.0未満（実用上問題あり）

カブリ；低温低湿（LL：10℃20%RH）、高温高湿（HH：30℃80%RH）で評価

カブリ濃度はべた白画像をマクベス社製RD-918を使用し反射濃度で測定した。該反射濃度は相対濃度（複写していないA4紙の濃度を0.000とする）で評価した

◎；低温低湿、高温高湿とも濃度が0.010未満（良好）

○；低温低湿、高温高湿とも濃度が0.010以上、0.020以下（実用上問題ないレベル）

×；低温低湿、高温高湿の何れかで濃度が0.020より大（実用上問題となるレベル）

黒ポチ（低温低湿又は高温高湿の黒ポチが多い方で判定した）

黒ポチについては、周期性が感光体の周期と一致し、目視できる黒ポチが、A4サイズ当たり何個あるかで判定した。

【0181】

◎：0.4mm以上の黒ポチ頻度：全ての複写画像が3個/A4以下（良好）

○：0.4mm以上の黒ポチ頻度：4個/A4以上、10個/A4以下が1枚以上発生（実用上問題なし）

×：0.4mm以上の黒ポチ頻度：11個/A4以上が1枚以上発生（実用上問題有り）

モアレの評価（常温常湿のハーフトーン画像や白地画像で評価した。）

◎：ハーフトーン画像や白地画像共、モアレ発生なし（良好）

○：ハーフトーン画像で軽微なモアレ発生（実用性に問題なし）

×：ハーフトーン画像又は白地画像で顕著なモアレ発生（実用性に問題有り）

鮮鋭性

画像の鮮鋭性は、低温低湿（10℃20%RH）、高温高湿（30℃80%RH）

H) の両環境において画像を出し評価した。3 ポイント、5 ポイントの文字画像を形成し、下記の判断基準で評価した。

【0 1 8 2】

◎；低温低湿、高温高湿とも 3 ポイント、5 ポイントとも明瞭であり、容易に判読可能（良好）

○；低温低湿、高温高湿の何れかで 3 ポイントは一部判読不能、5 ポイントは明瞭であり、容易に判読可能（実用性に問題なし）

×；低温低湿、高温高湿の何れかで 3 ポイントは殆ど判読不能、5 ポイントも一部あるいは全部が判読不能（実用性に問題有り）

評価結果を表 3 に示す。

【0 1 8 3】

【表 3】

感光体 No.	電位評価						画像評価				鮮鋭性	備考
	VHH(-V)	VHL(-V)	ΔVH(V)	VLH(-V)	VLL(-V)	ΔVLL(V)	画像濃度	カブリ	黒ボチ	モアレ		
1	740	52	688	760	120	640	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
2	740	56	684	750	116	634	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
3	740	60	680	750	120	630	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
4	740	100	640	760	140	620	◎	◎	○	◎	○	本発明内
5	740	120	620	750	150	600	◎	◎	○	◎	○	本発明内
6	730	120	610	754	154	600	◎	◎	○	◎	○	本発明内
7	740	80	660	742	122	620	◎	◎	○	○	○	本発明内
8	740	85	655	746	126	620	◎	◎	○	○	○	本発明内
9	740	70	670	746	130	610	◎	◎	○	◎	○	本発明内
10	740	55	685	750	110	640	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
11	746	56	690	760	115	645	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
12	740	60	680	750	110	640	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
13	748	60	688	760	120	640	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
14	748	100	648	754	140	614	◎	◎	○	◎	○	本発明内
15	750	60	690	770	130	640	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
16	756	65	691	770	135	635	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
17	756	70	686	765	135	630	◎	◎	◎	◎	◎	本発明内
18	760	130	630	770	160	610	○	○	◎	◎	○	本発明内
19	748	120	628	760	150	610	◎	◎	○	○	○	本発明内
20	700	180	520	748	240	508	×	×	○	◎	×	本発明外
21	732	118	614	750	170	580	○	○	×	◎	×	本発明外
22	670	120	550	730	250	480	×	×	○	○	×	本発明外
23	730	160	570	725	160	565	○	○	×	◎	×	本発明外

【0184】

表3より、中間層が融解熱0～40 J/gで、且つ吸水率5質量%以下の樹脂及びニオブ元素を100 ppm～2.0質量%含有したアナターゼ形酸化チタン

顔料を含有する本発明の感光体 1 ～ 1 9 は、本発明外の感光体 2 0 ～ 2 3 に比し、高温高湿、低温低湿での未露光部電位及び露光部電位の安定性に優れ、十分な電位差 $|\Delta V_H|$ 及び $|\Delta V_L|$ を有することから、画像濃度が十分で且つカブリ濃度が小さくしかも黒ポチ等の改良効果が顕著であり、その結果鮮鋭性が良好な電子写真画像を得ている。特に、導電性支持体の表面粗さ R_z が $0.5 \sim 2.5 \mu m$ で且つ中間層の樹脂の含水率が 3 質量%以下で、膜厚が $R_z \sim 10 \mu m$ の感光体 1 ～ 3、10 ～ 13、15 ～ 17 は改善効果が大い。一方、ニオブ元素が 70 p p m のアナターゼ形酸化チタン顔料を用いた感光体 22 は未露光部電位 V_{HH} の低下、 V_{LL} の電位上昇が大きく、画像濃度の低下、カブリの発生を起し、その結果鮮鋭性も低下している。又、ニオブ元素を 2.2 質量%含有する感光体 23 は黒ポチの発生が著しく、その結果、鮮鋭性も低下している。又、本発明外のバインダー樹脂を有する感光体 20 では未露光部電位 V_{HH} の低下、 V_{LL} の電位上昇が大きく、画像濃度の低下、カブリの発生を起し、その結果鮮鋭性も低下しており、感光体 21 では黒ポチの発生が多く、どちらも鮮鋭性が低下しており、本発明内の感光体の評価の効果が顕著に示されている。

【0185】

本発明の感光体 1 ～ 19 の中でも、アルミニウム基体の表面粗 R_z が $0.5 \sim 2.5 \mu m$ の範囲で、且つ中間層の樹脂の融解熱 $0 \sim 30 J/g$ で、且つ吸水率 3 質量%以下であり、膜厚 T が R_z 以上、 $10 \mu m$ 以下の感光体 1 ～ 3、10 ～ 13、15 ～ 17 は特に改善効果が著しい。

【0186】

【発明の効果】

実施例からも明らかなように、本発明の構成を有する電子写真感光体を用いることにより、温湿度条件の環境変化に対して、安定し、良好な帯電特性及び感度を示し且つ黒ポチ特性が良好であり、十分な画像濃度とカブリ発生が小さい良好な電子写真画像を形成することができる。又該電子写真感光体を用いた画像形成方法、画像形成装置及びプロセスカートリッジを提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の画像形成方法の 1 例としての画像形成装置の断面構成図である。

【符号の説明】

- 5 0 感光体ドラム（感光体）
- 5 1 帯電前露光部
- 5 2 帯電器
- 5 3 像露光器
- 5 4 現像器
- 5 4 1 現像スリーブ
- 5 4 3、5 4 4 現像剤攪拌搬送部材
- 5 4 7 電位センサー
- 5 7 給紙ローラー
- 5 8 転写電極
- 5 9 分離電極（分離器）
- 6 0 定着装置
- 6 1 排紙ローラー
- 6 2 クリーニング器
- 7 0 プロセカートリッジ

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、高温高湿環境や低温低湿環境下において、帯電性及び感度が安定し、帯電電位や残留電位の変動が小さく、黒ポチやモアレ等の画像欠陥の発生を防止し、画像濃度が高い電子写真画像を作製できる電子写真感光体を提供することであり、該電子写真感光体を用いた画像形成装置、画像形成方法及びプロセスカートリッジを提供することである。

【解決手段】 導電性支持体上に中間層、感光層とを有する電子写真感光体において、該中間層が融解熱 $0 \sim 40 \text{ J/g}$ で、且つ吸水率 5 質量%以下の樹脂及び遷移金属を $100 \text{ ppm} \sim 2.0$ 質量%含有したN形半導性粒子を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 1 7 9 4 5 9
受付番号	5 0 3 0 1 0 5 0 1 8 0
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 6 月 2 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 6月24日
-------	-------------

次頁無

出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 6 5 8 1

特願 2 0 0 3 - 1 7 9 4 5 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [3 0 3 0 0 0 3 7 2]

1. 変更年月日 2 0 0 2 年 1 2 月 2 0 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカビジネステクノロジーズ株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 0 月 1 日
[変更理由] 名称変更
住所変更
住 所 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
氏 名 コニカミノルタビジネステクノロジーズ株式会社